UNIVERSITE MOHAMMED V
DEPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTE DES SCIENCES
RABAT

Année universitaire : **2014-2015**

Filière Science de la Matière Physique/Science de la Matière Chimie (SMPC)

Module : Chimie des Solutions

CHAPITRE II - REACTIONS DE COMPLEXATION

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

Réactions de Complexation

I- Généralités et définitions

1- Complexe

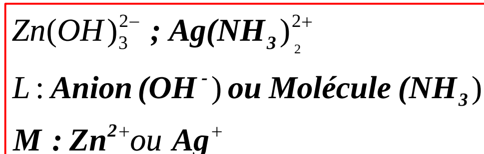
Un complexe est une espèce chimique (M_qL_n) dans laquelle on a un cation métallique (M^{n+}) lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L).

- Le cation métallique (M^{n+}) est appelé atome central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats.

Si q=1, on a des complexes de type ML_n : Complexes monomères.

Exemple de ligands :

- *Molécules minérales : CO ; H_20; NH_3....*
- *Anions minéraux: Cl^-; Br^-; CN^-; $H_2PO_4^-$....*
- ***Exemples:***



Exemple de complexes ML_n

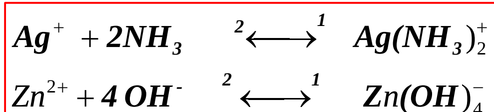
n=1 Complexe monodenté : $Ag(NH_3)^+$

n=2 Complexe bidenté : $FeCl_2^-$

n>3 Complexe polydenté : $FeCl_3^-$

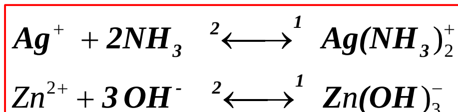
La réaction qui conduit à la formation du complexe est dite réaction de Complexation.

Exemple



2- Constante de Stabilité ou de formation

La constante d'équilibre (K) qui correspond à la formation du complexe (sens 1) est dite Constante de Stabilité ou de formation qu'on note (β).

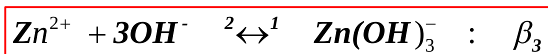


$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \quad ; \quad K_3 = \frac{[Zn(OH)_3^-]}{[Zn^{2+}][OH^-]^3}$$

$$K_{3D} = \frac{1}{K_3} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^3}{[Zn(OH)_3^-]}$$

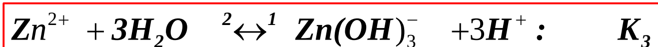
Exemple

La constante de formation de $Zn(OH)_3^-$ étant égale à $\beta\,(Zn(OH)_3^-)=\beta_3=10^{-28,4}$ *et correspond à la réaction :*



$$Zn^{2+} + 3OH^- \;{}^2\!\leftrightarrow^1\; Zn(OH)_3^- \quad : \quad \beta_3$$

Déterminer la constante d'hydrolyse, K_3, de l'ion Zn^{2+} qui correspond à la réaction suivante :

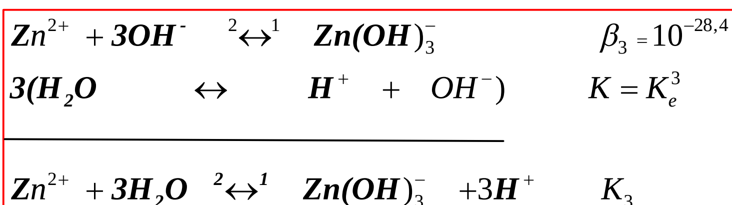


$$Zn^{2+} + 3H_2O \;{}^2\!\leftrightarrow^1\; Zn(OH)_3^- \; + 3H^+ : \qquad K_3$$

Réponse

Il faut d'abord trouver la relation entre la constante de stabilité du complexe $\boldsymbol{Zn(OH)_3^-}$*, qui n'est autre dans ce cas que K_3, et la constante de formation β_3* $\boldsymbol{(Zn(OH)_3^-)}$.

Pour cela on écrit les deux réactions qui correspondent à la formation de $\boldsymbol{Zn(OH)_3^-}$*, est dont le ligand est H_2O ou OH^-.*



$$Zn^{2+} + 3OH^- \;{}^2\!\leftrightarrow^1\; Zn(OH)_3^- \qquad \beta_3 = 10^{-28,4}$$
$$3(H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-) \qquad K = K_e^3$$
$$Zn^{2+} + 3H_2O \;{}^2\!\leftrightarrow^1\; Zn(OH)_3^- \; + 3H^+ \qquad K_3$$

On remarque que $K_3 = \beta_3\, K_e^3$, d'où :

$$K_3 = \beta_3 K_e^3 = 10^{-28,4} 10^{-56} = 10^{-84,4}$$

Généralement K_3 est notée ${}^*\beta_3$ et correspond à la formation de l'hydroxyde $Zn(OH)_3^-$ qui est accompagnée de la libération de l'ion H^+. Ainsi on a :

$${}^*\beta_l = \beta_l (K_e)^n$$

Avec $\beta_l = \prod_{x=1}^{l} K_x = \dfrac{[Me(OH)_l^{(n-l)+}]}{[Me^{n+}][OH^-]^l}$, et ${}^*\beta_l = \prod_{x=1}^{l} {}^*K_x = \dfrac{[Me(OH)_l^{(n-l)+}][H^+]^l}{[Me^{n+}]}$

3. Constante de Dissociation

La constante de dissociation (K_d) correspond à la dissociation (sens 2) du complexe.

$$K_{2d} = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \qquad K_{3d} = \frac{1}{\beta_3} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^3}{[Zn(OH)_3^-]}$$

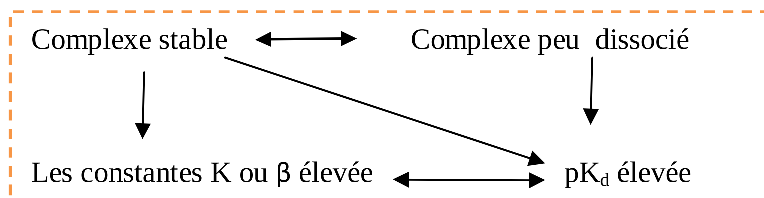
Par analogie avec les acides et les bases qui sont caractérisés par leurs pK_a ou pK_b, les complexes sont aussi caractérisés par leurs pK_d.

$$pK_{2d} = -\log K_{2d} = -\log(\frac{1}{K_2}) = \log K_2$$

$$d'où \quad on\ a\ en\ général \ \log K_n = pK_{nd} \quad , K_{nd}\ désigne\ la\ constante\ de\ dissociation$$

Lorsque la constante d'équilibre de complexation , K, est élevée, la constante de dissociation K_d est faible.

Le complexe est **peu dissocié**. On dit alors que le complexe est **stable**.

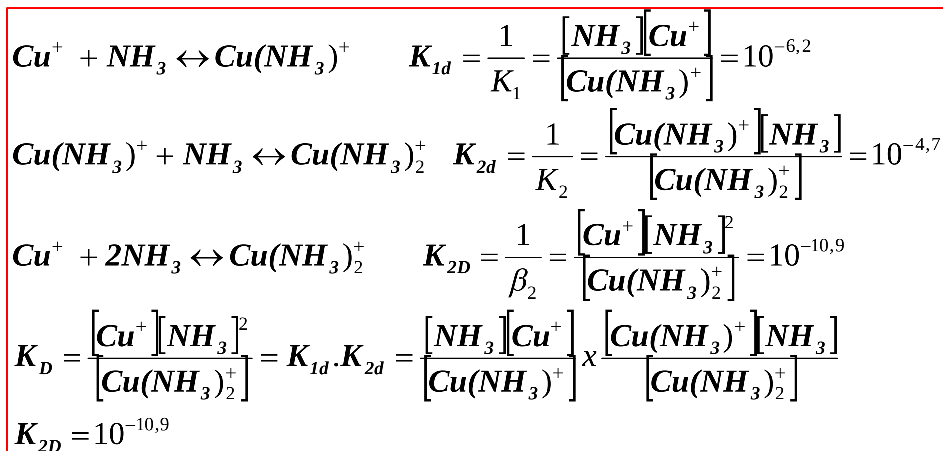


II- Complexes Successifs

1- Constantes de dissociation partielles et globales

Lorsque avec un seul type de ligand (L), M^{n+} peut former plusieurs complexes ML_n (n>1) ou des complexes polydentés on dit qu'on a des complexes successifs.
Les constantes de stabilité et de dissociation de ces complexes sont liées.

Exemple



$$Cu^+ + NH_3 \leftrightarrow Cu(NH_3)^+ \qquad K_{1d} = \frac{1}{K_1} = \frac{[NH_3][Cu^+]}{[Cu(NH_3)^+]} = 10^{-6,2}$$

$$Cu(NH_3)^+ + NH_3 \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^+ \qquad K_{2d} = \frac{1}{K_2} = \frac{[Cu(NH_3)^+][NH_3]}{[Cu(NH_3)_2^+]} = 10^{-4,7}$$

$$Cu^+ + 2NH_3 \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^+ \qquad K_{2D} = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[Cu^+][NH_3]^2}{[Cu(NH_3)_2^+]} = 10^{-10,9}$$

$$K_D = \frac{[Cu^+][NH_3]^2}{[Cu(NH_3)_2^+]} = K_{1d}.K_{2d} = \frac{[NH_3][Cu^+]}{[Cu(NH_3)^+]} x \frac{[Cu(NH_3)^+][NH_3]}{[Cu(NH_3)_2^+]}$$

$$K_{2D} = 10^{-10,9}$$

Les constantes K_{1d} et K_{2d} sont dites constantes de dissociations successives ou partielles. Les constantes K_l sont des constantes de complexation successives (ou cumulatives).

La constante K_D est dite constante de dissociation globale.

Remarque

- La constante de formation (β_2) est égale à l'inverse de la constante (K_D) de dissociation globale.

- K_2 ne peut être considéré comme une constante de formation (β), parce que la réaction inverse n'est pas une réaction de dissociation totale.

2- Constantes de formation conditionnelles

Elles sont dites aussi constantes apparentes et sont des quotients de concentrations et non des constantes thermodynamiques.

$$\text{La constante de formation est : } \beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$\text{La constante de formation conditionnelle est : } K = \frac{[ML]}{[M^*][L^*]}$$

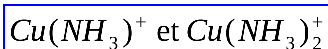
$[M^*]$: *Concentration totale de M non lié* à L

$[L^*]$: *Concentration totale de L non lié* à M

K = constante de formation (ou de stabilité) conditionnelle.

III- Domaine de prédominance

Lorsqu'on ajoute NH_3 à une solution de Cu^+, on peut former dans certaines conditions, les deux complexes suivants :


$Cu(NH_3)^+$ et $Cu(NH_3)_2^+$

La concentration de Cu^+, $Cu(NH_3)^+$ et de $Cu(NH_3)_2^+$ dépend de $[NH_3]$.

$$K_{1d}(Cu(NH_3)^+) = \frac{[Cu^+][NH_3]}{[Cu(NH_3)^+]} \Rightarrow$$

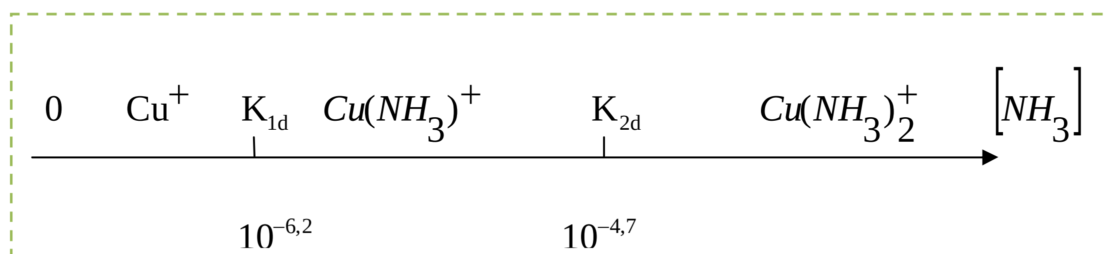
$$\frac{K_{1d}}{[NH_3]} = \frac{[Cu^+]}{[Cu(NH_3)^+]} \Rightarrow [NH_3] \succ K_{1d} \text{ alors} : [Cu(NH_3)^+] \succ [Cu^+]$$

on dit que $[Cu(NH_3)^+]$ prédomine

$$\frac{K_{2d}}{[NH_3]} = \frac{[Cu(NH_3)^+]}{[Cu(NH_3)_2^+]} \Rightarrow [NH_3] \succ K_{2d} \text{ alors} : [Cu(NH_3)_2^+] \succ [Cu(NH_3)^+]$$

on dit que $Cu(NH_3)_2^+$ prédomine

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant:



Remarque: Le complexe $Cu(NH_3)_2^+$ prédomine pour des valeurs de $[NH_3]$ élevées

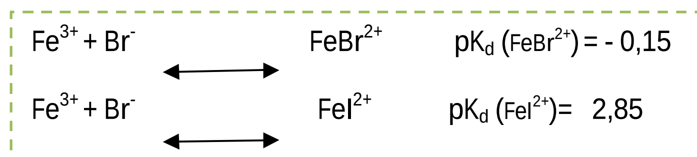
IV- Prévision des réactions

1-Cas d'un seul atome central et plusieurs ligands

Exemple: Fe^{3+} en présence de I^- et Br^-

Lorsque les ligands I^- et Br^- sont présents à des concentrations identiques, Fe^{3+} réagit avec l'anion qui conduit à la formation du complexe le plus stable.

Deux réactions sont possibles:



C'est le complexe le plus stable (peu dissocié, pK_d le plus élevé) qui est formé. Il correspond à FeI^{2+} dont pK_d (FeI^{2+})= 2,85.

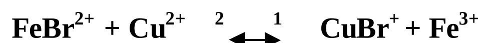
2- Cas d'un ligand et de deux cations

Ce cas est analogue au précédent. On a formation du complexe le plus stable.

Exemple: Br^- en présence de Fe^{3+} et de Cu^{2+}

$pK_d(CuBr^+)$ =-0,07 , $pK_d(FeBr^{2+})$=-0,15

C'est $CuBr^+$ qui se forme:



La réaction se fait dans le sens 1.

Pour libérer Fe(III) qui est initialement complexé sous forme de $FeBr^{2+}$, on ajoute Cu^{2+} qui est plus actif vis-à-vis de Br^- que Fe^{3+}.

%